

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010961924 **Image available**
WPI Acc No: 1996-458873/ 199646
Related WPI Acc No: 1996-509715
XRAM Acc No: C96-143615
XRPX Acc No: N96-386827

Organic electronic device, esp. electrophotographic photoreceptor -
contains electric charge-transporting polyester contg. specified partial
structures having good solubility and deposition.

Patent Assignee: FUJI XEROX CO LTD (XERF)

Inventor: IMAI A; ISHII T; IWASAKI M; KOBAYASHI T; MASHIMO K; NUKADA K;
OJIMA F; UESAKA T

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8208820	A	19960813	JP 95197158	A	19950711	199646 B
US 5654119	A	19970805	US 96628766	A	19960405	199737
JP 2865029	B2	19990308	JP 95197158	A	19950711	199915

Priority Applications (No Type Date): JP 94329853 A 19941206; JP 94282486 A
19941024; JP 95104588 A 19950406

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8208820	A		31	C08G-063/685	
US 5654119	A		42	G03G-005/047	
JP 2865029	B2		31	C08G-063/685	Previous Publ. patent JP 8208820

Abstract (Basic): JP 8208820 A

An organic electronic device contains electric charge-transporting polyester contg. the partial structure of at least one repeat unit selected from structures of formula (I-a) and formula (I-b) in a layer. In the formulae, R1 and R2 = H, alkyl gps., alkoxy gps., substd. amino gps., halogen, or (un)substd. aryl gps.; X1 = an (un)substd. divalent aromatic gp.; T = a branched divalent hydrocarbon gp. having a 2-10C aliphatic portion; and k = 0 or 1.

USE - The electric charge-transporting polyester is used for organic electronic devices, esp. electrophotographic photoreceptors.

ADVANTAGE - The electric charge-transporting polyester has superior solubility and deposition, and freely controls ionised potential. The resulting organic electronic device has superior electric charge transportation, and mechanical abrasion resistance. The electrophotographic photoreceptor has high light sensitivity and superior repeating stability.

Dwg.0/1

Abstract (Equivalent): US 5654119 A

An electrophotographic photoreceptor comprising a layer containing a charge-transporting polyester comprising a repeating unit comprising at least one of partial structural units represented by the following formulae (I-a) and (I-b)

wherein R1 and R2 each independently represent a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, a substituted amino group, a halogen atom or a substituted or unsubstituted aryl group; X represents a substituted or unsubstituted divalent aromatic group; T represents a branched divalent hydrocarbon group containing a C2-10 aliphatic moiety; and k represents an integer of 0 or 1.

Dwg.0/0

Title Terms: ORGANIC; ELECTRONIC; DEVICE; ELECTROPHOTOGRAPHIC;
PHOTORECEIVER; CONTAIN; ELECTRIC; CHARGE; TRANSPORT; POLYESTER; CONTAIN;
SPECIFIED; STRUCTURE; SOLUBLE; DEPOSIT

Derwent Class: A23; A89; G08; L03; P84; S06; U11

International Patent Class (Main): C08G-063/685; G03G-005/047

International Patent Class (Additional): C08G-073/00; C08L-067/02;

C08L-067/03; G03G-005/07; H01L-031/08; H01L-051/00; H01L-051/10

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E01D; A09-A03; A12-L05B; A12-L05C1; G06-F03A;
G06-F06; L03-A02D; L03-H

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A1; U11-A01F

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G1069 G1025 G0997 D01 F28 F26 D11 D10 D19 D18 D76 D50 D18-R
D69 F09 F07 F10 F34 7A-R; E10 E00; H0033 H0011; H0293; P1978-R
P0839 D01 D50 D63 F41; S9999 S1627 S1605

002 018; ND01; Q9999 Q7330-R; Q9999 Q8617-R Q8606; K9574 K9483; K9701
K9676

003 018; N9999 N7090 N7034 N7023; N9999 N7147 N7034 N7023; B9999
B3510-R B3372; B9999 B5287 B5276; K9712 K9676

004 018; R00864 D01 D19 D18 D31 D50 D69 D76 D86 C1 7A; A999 A475

<02>

001 018; P1672 P1865 D01; S9999 S1627 S1605

002 018; ND01; Q9999 Q7330-R; Q9999 Q8617-R Q8606; K9574 K9483; K9701
K9676

003 018; N9999 N7147 N7034 N7023; K9610 K9483; B9999 B5447 B5414 B5403
B5276

004 018; R01056 G2595 D01 D11 D10 D50 D63 D86 F41 F89; A999 A475

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208820

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/685	NNN			
73/00	NTB			
C 0 8 L 67/03	LNZ			

H 0 1 L 29/ 28

31/ 08

Q

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-197158	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成7年(1995)7月11日	(72) 発明者	額田 克己 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-282486	(72) 発明者	今井 彰 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)10月24日	(72) 発明者	岩崎 真宏 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 渡部 剛
(31) 優先権主張番号	特願平6-329853		
(32) 優先日	平6(1994)12月6日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

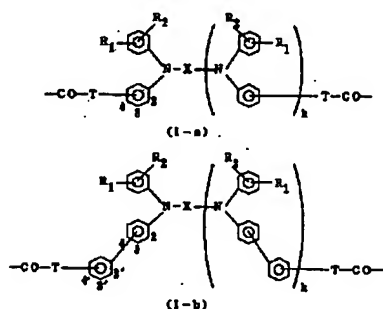
(54) 【発明の名称】 電荷輸送性ポリエステルを用いた有機電子デバイス

(57) 【要約】

【目的】 溶解性、成膜性に優れ、イオン化ポテンシャルを自由にコントロールすることが可能であり、しかも、合成容易な新規電荷輸送性ポリエステルを用いた有機電子デバイス、特に電子写真感光体を提供する。

【構成】 有機電子デバイスは、層中に、下記一般式 (I-a) および (I-b) で示される構造から選択された少なくとも1種を繰り返し単位の部分構造として含有する電荷輸送性ポリエステルを含有する。

【化1】

(式中、R₁ および R₂ は、それぞれ独立に水素原子、

アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、または置換もしくは未置換のアリール基を表し、X は置換または未置換の2価の芳香族基を表し、Tは脂肪族部分の炭素数2~10の枝分かれした2価の炭化水素基を表し、kは0または1の整数を示す。)

1

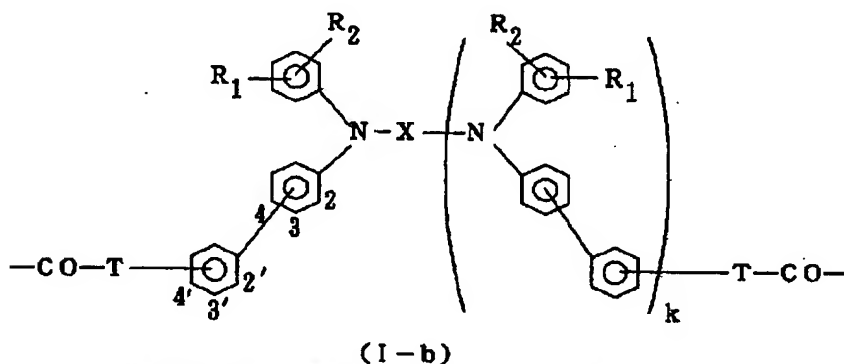
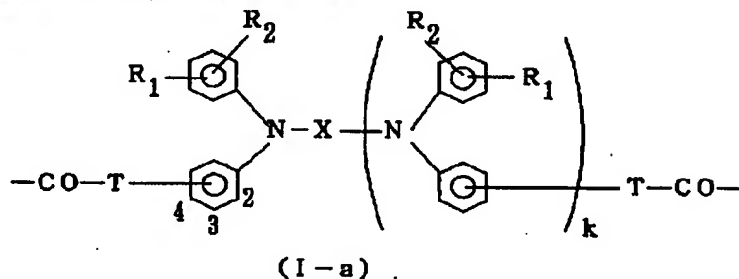
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 層中に、下記一般式（I-a）および（I-b）で示される構造から選択された少なくとも1種を繰り返し単位の部分構造として含有する電荷輸送性*

*ポリエステルを含有することを特徴とする有機電子デバイス。

【化1】

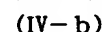
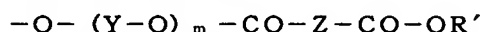
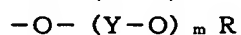
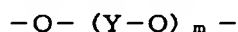
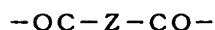
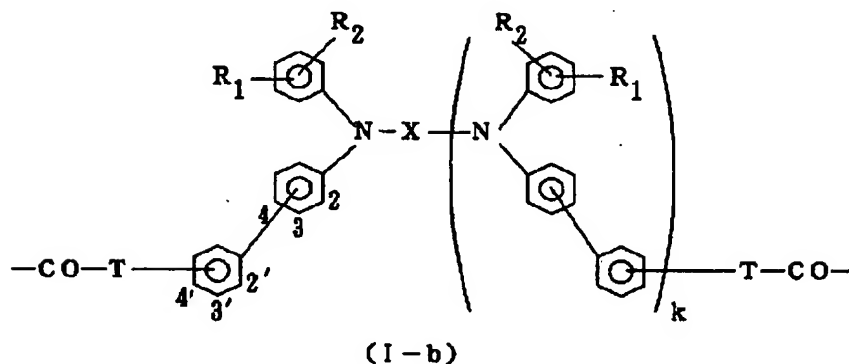
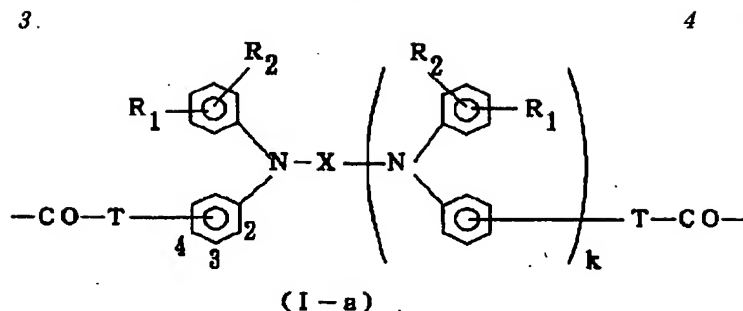


（式中、R₁ および R₂ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、または置換もしくは未置換のアリール基を表し、X は置換または未置換の2価の芳香族基を表し、Tは脂肪族部分の炭素数2～10の枝分かれした2価の炭化水素基を表し、kは0または1の整数を示す。）

【請求項2】 電荷輸送性ポリエステルが、(1) 二価カルボン酸成分として、下記一般式（I-a）および（I-b）で示される構造から選択された少なくとも1種の繰り返し構造単位と、二価アルコール成分として、一般式（III）で示される繰り返し構造単位とよりな

り、両末端が一般式（IV-a）または（IV-b）であり、重合度が5～5000であるか、または、(2) 二価カルボン酸成分として、下記一般式（I-a）および（I-b）で示される構造から選択された少なくとも1種の繰り返し構造単位および一般式（II）で示される繰り返し構造単位と、二価アルコール成分として、一般式（III）で示される繰り返し構造単位とよりなり、両末端が一般式（IV-a）または（IV-b）であり、重合度が5～5000であることを特徴とする請求項1記載の有機電子デバイス。

【化2】



(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、または置換もしくは未置換のアリール基を表し、 X は置換または未置換の2価の芳香族基を表し、 T は脂肪族部分の炭素数2～10の枝分かれした2価の炭化水素基を表し、 Z は2価カルボン酸残基を表し、 R および R' は、それぞれ水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、 Y は2価アルコール残基を表し、 k は0または1の整数を意味し、 m は1～5の整数を意味する。)

【請求項3】 上記式 (I-a) または (I-b) において、 X が置換または未置換のビフェニレン基であることを特徴とする請求項1または2記載の有機電子デバイス。

【請求項4】 層中に、上記一般式 (I-a) または (I-b) で示される構造から選択された少なくとも1種を繰り返し単位として含有する電荷輸送性ポリエステルを含有し、さらに、該電荷輸送性ポリエステルと相溶可能な実質的に絶縁性のポリマーを少なくとも1種含有することを特徴とする請求項1記載の有機電子デバイス。

【請求項5】 有機電子デバイスが、感光層を有する電子写真感光体よりなり、上記一般式 (I-a) または (I-b) で示される構造の少なくとも1種以上を繰り返し単位として含有する電荷輸送性ポリエステルの、該電子写真感光体の表面層に含有することを特徴とする請

求項1～4のいずれかに記載の有機電子デバイス。

【請求項6】 感光層中に、電荷輸送材料として、上記一般式 (I-a) または (I-b) で示される構造の少なくとも1種を繰り返し単位として含有する電荷輸送性ポリエステルを少なくとも1種含有し、電荷発生材料としてハロゲン化ガリウムフタロシアニン結晶、ハロゲン化スズフタロシアニン結晶、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶またはチタニウムフタロシアニン結晶を少なくとも1種含有することを特徴とする請求項5記載の有機電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な電荷輸送性ポリエステルを用いた有機電子デバイスに関するものであり、特に、新規な電荷輸送性ポリエステルを用いた電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリビニルカルバゾール (PVK) に代表される電荷輸送性ポリマーは、電子写真感光体の光導電材料或いは第36回応用物理学関係連合講演会予稿集31p-K-12 (1990) 等に記載されたような、有機電界発光素子材料として有望なものである。これらはともに層を形成させ、電荷輸送層として使用するが、電荷輸送層を形成する材料としては、PVKに代表される電荷輸送性ポリマーと、電荷輸送性の低分子をポリマー中に分散した低分子分散系のものがよく知られている。また、有機電界発光素子では低分子の電荷輸送材料

を蒸着して用いるのが一般的である。これらのうち、低分子分散系のものが、材料の多様性があり、高機能のものが得られやすいことから、特に電子写真感光体では主流になっている。近年では、有機感光体の高性能化に伴い、高速の複写機やプリンターにも使用されるようになってきたが、高速の複写機やプリンターに用いる場合、必ずしも現在の性能では十分でなく、特に有機感光体のさらなる長寿命化が切望されている。有機感光体の寿命を決定する重要な因子の一つが電荷輸送層の摩耗である。現在の主流である低分子分散系電荷輸送層は、電気的な特性に関しては十分に満足できる性能のものが得られつつあるが、低分子をポリマー中に分散して用いるため、機械的な摩耗に関しては本質的に弱いという欠点があった。また、有機電界発光素子の場合には、発生するジュール熱により、低分子の電荷輸送材料が熔融し、結晶化等による膜のモルホロジー変化が起こりやすいという欠点があった。

【0003】これに対し、電荷輸送性ポリマーは、この欠点を大きく改善できる可能性があるため、現在盛んに研究されている。例えば、米国特許第4,806,443号明細書には、特定のジヒドロキシアリールアミンとビスクロロホルメートとの重合によるポリカーボネートが開示されており、米国特許第4,806,444号明細書には特定のジヒドロキシアリールアミンとホスゲンとの重合によるポリカーボネートが開示されている。また、米国特許第4,801,517号明細書にはビスヒドロキシアリールアミンとビスクロロホルメート或いはホスゲンとの重合によるポリカーボネートが開示されており、米国特許第4,937,165号明細書および同第4,959,288号明細書には、特定のジヒドロキシアリールアミン或いはビスヒドロキシアリールアミンとビスクロロホルメートとの重合によるポリカーボネート、或いはビスアシルハライドとの重合によるポリエステルが開示されている。さらに、米国特許第5,034,296号明細書には、特定のフルオレン骨格を有するアリールアミンのポリカーボネート、或いはポリエステルが、また、米国特許第4,983,482号明細書には、ポリウレタンが開示されている。さらにまた、特公昭59-28903号公報には、特定のビススチリルビスアリールアミンを主鎖としたポリエステルが開示されている。また、特開昭61-20953号公報、特開平1-134456号公報、特開平1-134457号公報、特開平1-134462号公報、特開平4-133065号公報、特開平4-133066号公報等には、ヒドラゾンや、トリアリールアミン等の電荷輸送性の置換基をペンダントとしたポリマーおよびそれを用いた感光体も提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、電荷輸送性ポリマーには、溶解性、モビリティ、酸化電位のマッ

チング等、種々の特性が要求されるが、これら要求を満たすために、種々の置換基を導入し、物性をコントロールすることが一般に行われている。電荷輸送性ポリマーのイオン化ポテンシャルは、殆ど電荷輸送性モノマーで決定されるため、電荷輸送性モノマーのイオン化ポテンシャルがコントロール可能であることが重要になってくる。先に示したトリアリールアミンポリマーの原料であるモノマーは、(1)ヒドロキシフェニル基を2個含有するものと、(2)ヒドロキシアリールフェニルを2個含有するものの2種に大別できる。しかしながら、ヒドロキシフェニル基を2個含有するものは、アミノフェノール構造となってしまうため、酸化されやすく、精製が困難である。また、特にパラヒドロキシの構造にした場合には、一層不安定となるが、置換基の位置を変更し、イオン化ポテンシャルをコントロールすることは困難である。さらに、芳香環に直接酸素が置換された構造を有するため、その電子吸引性により電荷分布に偏りを生じやすく、モビリティが低下しやすいという問題点があった。また、ヒドロキシアリールフェニルを2個含有するものは、メチレン基を介することにより酸素の電子吸引性の影響はなくなるものの、モノマーの合成が困難である。すなわち、ジアリールアミン或いはジアリールベンジジンと3-プロモヨードベンゼンとの反応では、臭素とヨウ素の両者ともに反応性があるため、生成物が混合物となりやすく、収率の低下を招く。また、臭素をリチウム化する際に用いるアルキルリチウムや、エチレンオキサイドは危険性、毒性が高く、取扱いに注意を要するという問題点があった。したがって、所望の要求を満たす有機電子デバイスを得ることができなかった。

【0005】本発明は、従来の技術における上記のような実情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、溶解性、成膜性に優れ、イオン化ポテンシャルを自由にコントロールすることが可能であり、しかも、合成容易な新規電荷輸送性ポリエステルを用いた有機電子デバイスを提供することにある。本発明の他の目的は、新規電荷輸送性ポリエステルを用いた電子写真感光体を提供することにある。

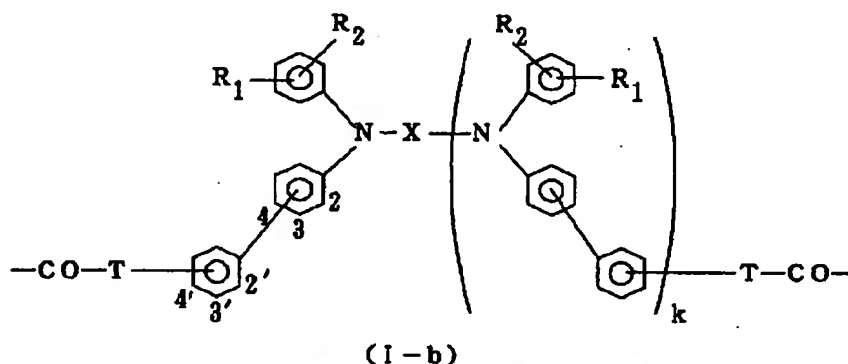
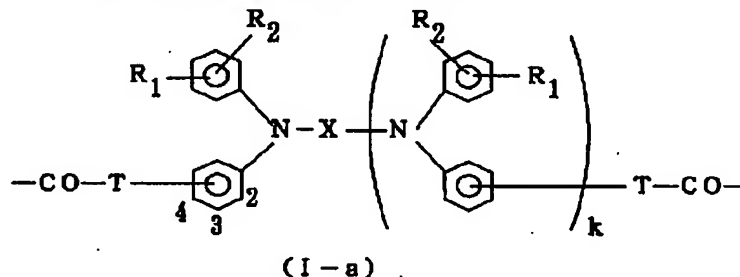
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、所望の物性を自由にコントロールでき、しかも合成の容易なポリマーを検討した結果、特定の構造を有する新規なポリエステルが電荷輸送性、機械的摩耗に優れ、これを用いた有機電子デバイス、特に有機感光体は、高い耐久性を実現できること、また、異なる物性を有する複数のモノマーを共重合したコポリマーとすることにより、更に物性コントロールの自由度が増し、より好ましい物性のポリマーをデザインすることが可能であること、さらに、下記一般式(I-a)または(I-b)中の「T」として、炭素数2以上の枝分かれした2価の炭化水素基を用いることにより、ポリマー鎖間のからみあいが大きくな

7

り、削れに対して更に効果的であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】本発明の有機電子デバイスは、層中に、下記一般式 (I-a) および (I-b) で示される構造か*



(式中、R₁ および R₂ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、または置換もしくは未置換のアリール基を表し、X は置換または未置換の2価の芳香族基を表し、Tは脂肪族部分の炭素数2～10の枝分かれした2価の炭化水素基を表し、kは0または1の整数を示す。)

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における上記電荷輸送性ポリエステルとしては、(1)二価カルボン酸成分として、下記一般式 (I-a) および (I-b) で示される構造から選択された少なくとも1種の繰り返し構造単位と、二価アルコール成分として、一般式 (III) で示さ

8

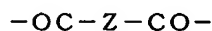
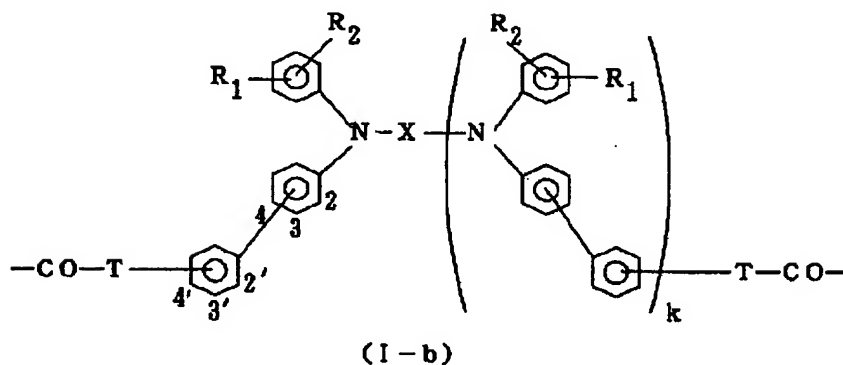
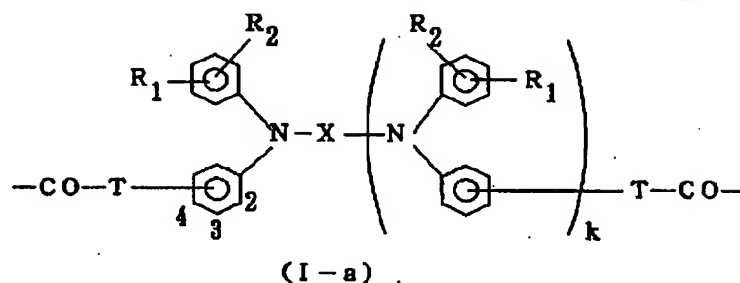
ら選択された少なくとも1種を繰り返し単位の部分構造として含有する電荷輸送性ポリエステルを含有することを特徴とする。

【化3】

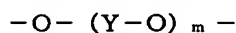
れる繰り返し構造単位とよりなり、両末端が一般式 (IV-a) または (IV-b) であり、重合度が5～5000であるか、または、(2)二価カルボン酸成分として、下記一般式 (I-a) および (I-b) で示される構造から選択された少なくとも1種の繰り返し構造単位および一般式 (II) で示される繰り返し構造単位と、二価アルコール成分として、一般式 (III) で示される繰り返し構造単位とよりなり、両末端が一般式 (IV-a) または (IV-b) であり、重合度が5～5000であるものが好ましい。

【0009】

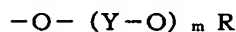
【化4】



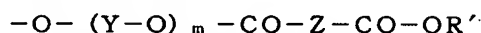
(II)



(III)



(IV-a)



(IV-b)

(式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、置換または未置換のアリール基を表し、 X は置換または未置換の2価の芳香族基を表し、 T は脂肪族部分の炭素数2~10の枝分かれした2価の炭化水素基を表し、 Z は2価カルボン酸残基を表し、 R および R' は、それぞれ水素原子、アルキル基、置換または未置換のアリール基、置換または未置換のアラルキル基を表し、 Y は2価アルコール残基を表し、 k は0または1の整数を意味し、 m は1~5の整数を意味する。)

【0010】本発明における上記各一般式で示される構

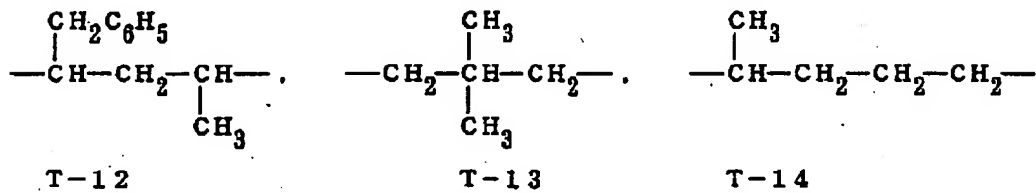
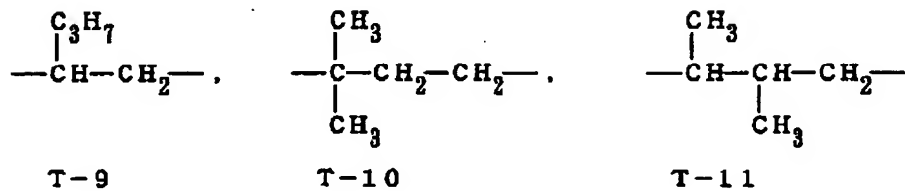
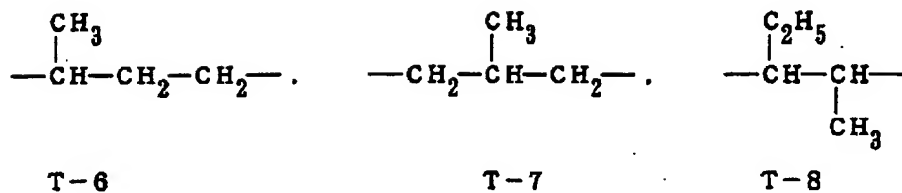
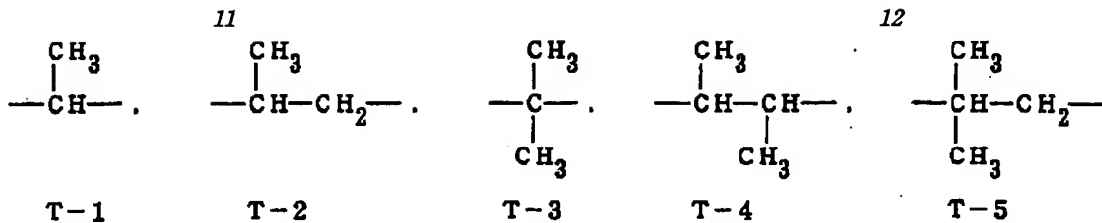
造において、 T 、 X 、 Y および Z について以下に詳記する。 T は脂肪族部分の炭素数2~10の枝分かれした2価の炭化水素基を表すが、炭素数があまり大きくなると、ポリマーのガラス転移温度 T_g の低下を招くので、上記の範囲が好ましく、より好ましくは、 T は脂肪族部分の炭素数3~7の枝分かれした2価の炭化水素基より選択される。この枝分かれした炭化水素基には、さらに置換または未置換のアリール基が置換されていてもよい。以下に、 T で表される炭化水素基の具体例を示す。

【0011】

【化5】

(7)

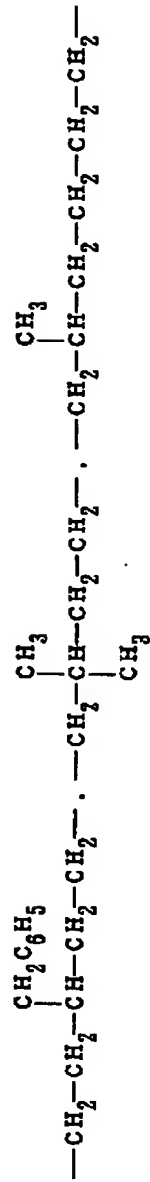
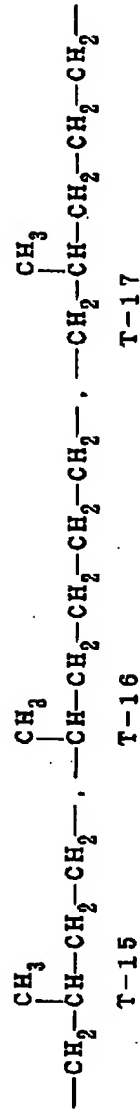
特開平8-208820



[0012]

[化6]

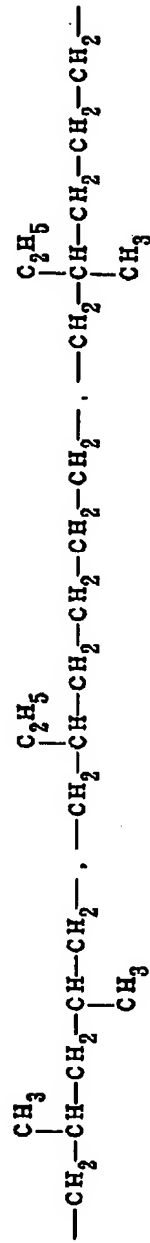
13



T-18

T-19

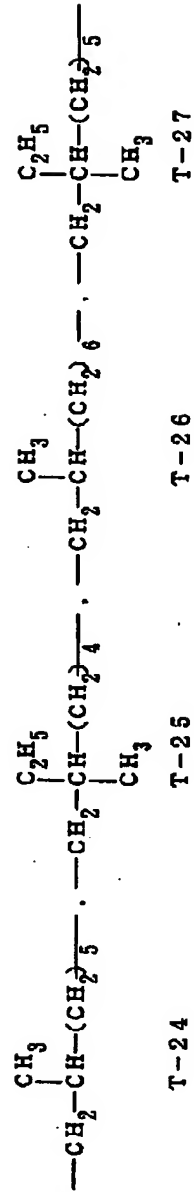
T-20



T-21

T-22

T-23



T-24

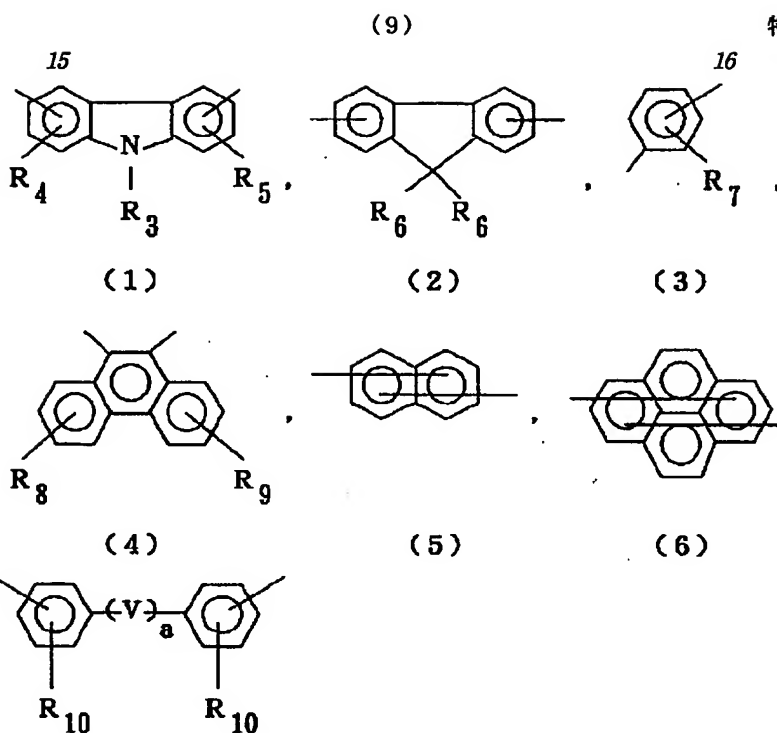
T-25

T-26

T-27

【0013】Xとしては、以下の基(1)～(7)から選択されたものがあげられる。

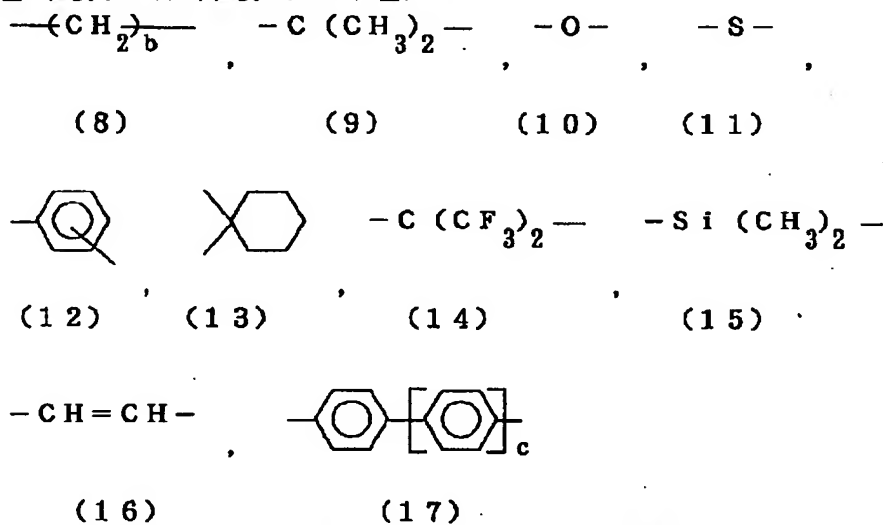
【化7】



〔式中、R₃は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、置換もしくは未置換のフェニル基、または置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、R₄～R₁₀は、それぞれ水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、置換もしくは未置換のフェニル基、*

*置換もしくは未置換のアラルキル基またはハロゲン原子を表し、aは0または1を意味し、Vは、下記の基(8)～(17)から選択された基を表す。

〔化8〕

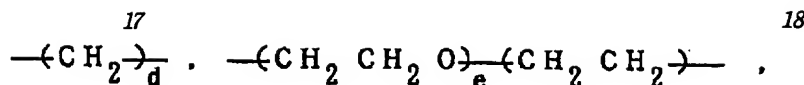


(bは1～10の整数を意味し、cは1～3の整数を意味する。)

(24)から選択された基を表す。

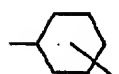
〔化9〕

〔0014〕また、YおよびZは、下記の基(18)～

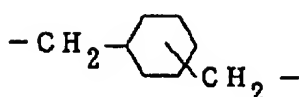


(18)

(19)



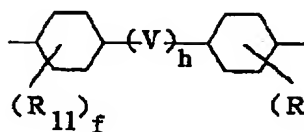
(20)



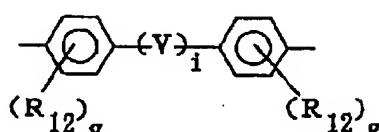
(21)



(22)



(23)

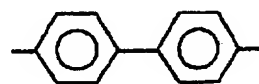


(24)

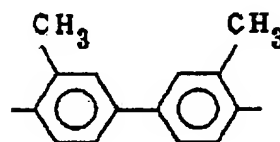
(式中、 R_{11} および R_{12} は、それぞれ水素原子、炭素数 1~4 のアルキル基、炭素数 1~4 のアルコキシ基、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基またはハロゲン原子を表し、 d および e は、それぞれ 1~10 の整数を意味し、 f および g は、それぞれ 0、1 または 2 の整数を意味し、 h および i は、それぞれ 0 または 1 を意味し、 V は前記したものと同意義を有する。)

【0015】本発明の上記電荷輸送性ポリマーの重合度 p は 5~5000 であるが、好ましくは、10~1000 の範囲である。また、重量平均分子量 M_w は、10000~300000 の範囲のものが好ましい。本発明の電荷輸送性ポリマーについて、具体的な化合物を下記表 1~表 10 に示すが、これらに限られるものではない。このうち、 X が下記構造式 (VII) または (VIII) で示されるビフェニル構造を有するポリマーは、「The Sixth International Congress on Advances in Non-impact Printing Technologies, 306, (1990)」にも報告されているようにモビリティが高く、特に好ましい。

【化10】







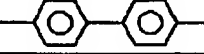

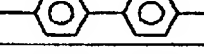
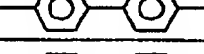
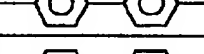


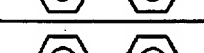

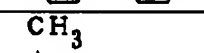
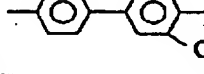
(VII)



(VIII)

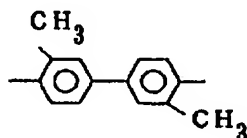
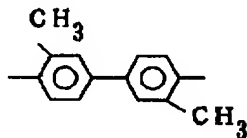
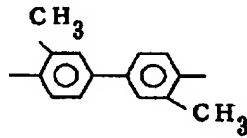
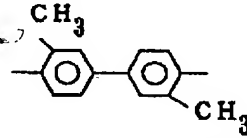
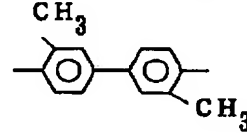
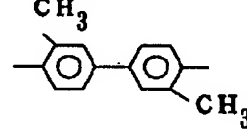
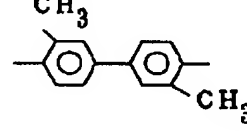
【0016】本発明に用いる電荷輸送性ポリエステルにおける一般式 (I-a) で示される構造を有するモノマー成分の具体例を表 1~表 5 に示し、一般式 (I-b) で示される構造を有するモノマー成分の具体例を表 6~表 10 に示す。なお、結合位置は、 T の結合位置および T が結合したフェニレン基の結合位置を意味する。また、 T の欄において、例えば、 $T-2r$ と記す場合は、構造 $T-2$ の右側に、また、 $T-2l$ と記す場合は、構造 $T-2$ の左側にアリアルアミンまたはテトラアリアルベンジジン骨格が結合していることを示すものとする。

【表1】

構造	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
1		H	H	3	0	T-21
2		H	H	3	0	T-191
3		3-CH ₃	4-CH ₃	3	0	T-2r
4		3-CH ₃	4-CH ₃	4	0	T-41
5		H	H	3	1	T-21
6		H	H	3	1	T-41
7		H	H	3	1	T-251
8		H	4-CH ₃	3	1	T-131
9		H	4-C ₆ H ₅	3	1	T-41
10		3-CH ₃	4-CH ₃	3	1	T-2r
11		3-CH ₃	4-CH ₃	3	1	T-41
12		H	H	4	1	T-2r
13		3-CH ₃	4-CH ₃	4	1	T-21
14		4-CH ₃	H	4	1	T-131
15		H	H	3	1	T-21

【0017】

【表2】

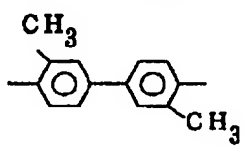
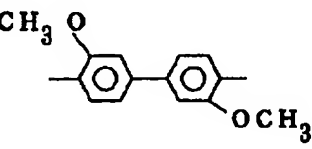
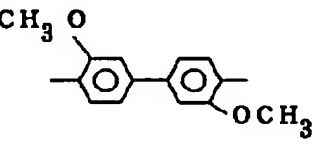
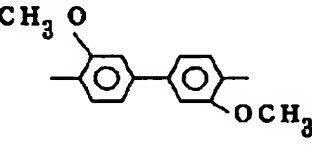
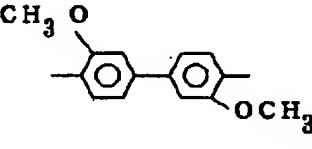
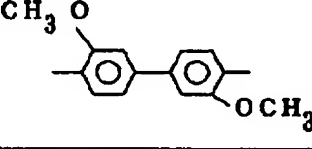
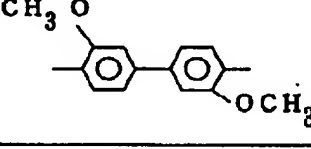
構造	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
16		H	H	3	1	T-41
17		H	4-CH ₃	3	1	T-131
18		H	4-C ₆ H ₅	3	1	T-41
19		3-CH ₃	4-CH ₃	3	1	T-2r
20		3-CH ₃	4-CH ₃	3	1	T-41
21		H	H	4	1	T-2r
22		3-CH ₃	4-CH ₃	4	1	T-21

【0018】

【表3】

23

24

構造	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
23		4-CH ₃	H	4	1	T-131
24		H	H	3	1	T-2r
25		H	H	3	1	T-41
26		H	4-CH ₃	3	1	T-21
27		H	4-C ₆ H ₅	3	1	T-221
28		3-CH ₃	4-CH ₃	3	1	T-21
29		3-CH ₃	4-CH ₃	3	1	T-271

【0019】

【表4】

25

26

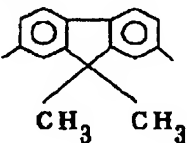
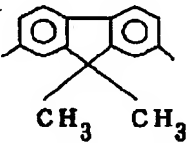
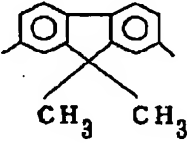
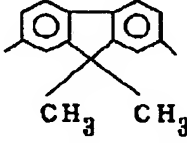
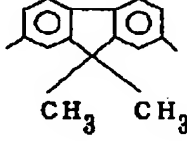
構造	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
30		H	H	4	1	T-21
31		3-CH ₃	4-CH ₃	4	1	T-41
32		4-CH ₃	H	4	1	T-171
33		H	H	3	1	T-21
34		H	4-CH ₃	3	1	T-41
35		3-CH ₃	4-CH ₃	3	1	T-131
36		H	H	4	1	T-151
37		4-CH ₃	H	4	1	T-191

【0020】

【表5】

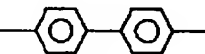
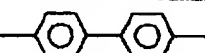
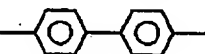

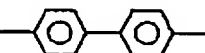


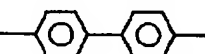

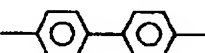

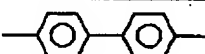

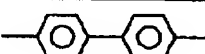
27

28

構造	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
38		H	H	3	1	T-21
39		H	4-CH ₃	3	1	T-41
40		3-CH ₃	4-CH ₃	3	1	T-131
41		H	H	4	1	T-151
42		4-CH ₃	H	4	1	T-191

【0021】

【表6】

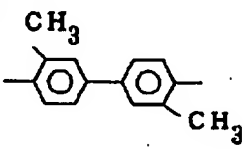
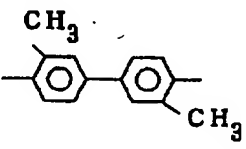
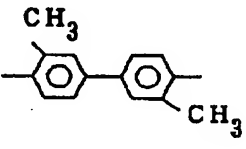
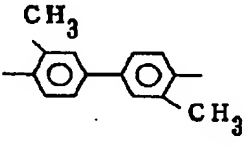
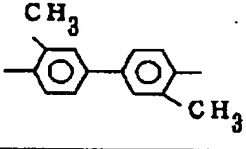
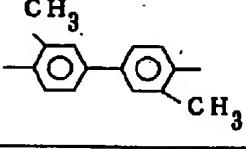
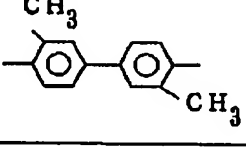
構造	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
43		H	H	4,4'	0	T-21
44		H	H	4,4'	0	T-191
45		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	0	T-2r
46		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	0	T-41
47		H	H	4,4'	1	T-21
48		H	H	4,4'	1	T-41
49		H	H	4,4'	1	T-251
50		H	4-CH ₃	4,4'	1	T-131
51		H	4-C ₆ H ₅	4,4'	1	T-41
52		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	1	T-2r
53		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	1	T-41
54		H	H	4,4'	1	T-2r
55		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	1	T-21
56		4-CH ₃	H	4,4'	1	T-131

【0022】

【表7】

31

32

構造	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
57		H	H	4,4'	1	T-21
58		H	H	4,4'	1	T-41
59		H	4-CH ₃	4,4'	1	T-131
60		H	4-C ₆ H ₅	4,4'	1	T-41
61		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	1	T-2r
62		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	1	T-41
63		H	H	4,4'	1	T-2r

【0023】

【表8】

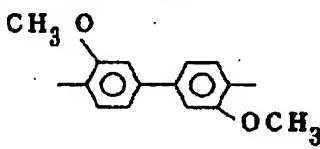
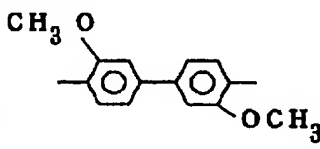
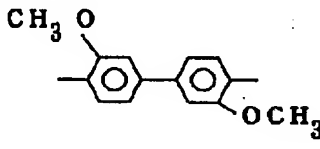
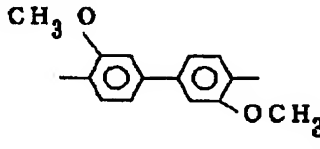

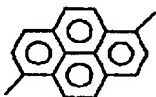
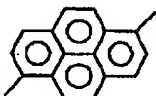
33

34

構造	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
64		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	1	T-21
65		4-CH ₃	H	4,4'	1	T-131
66		H	H	4,4'	1	T-2r
67		H	H	4,4'	1	T-41
68		H	4-CH ₃	4,4'	1	T-21
69		H	4-C ₆ H ₅	4,4'	1	T-221
70		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	1	T-21


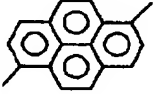
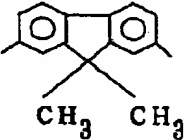
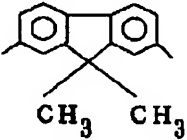
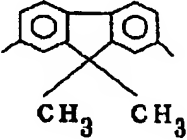
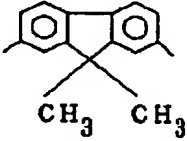
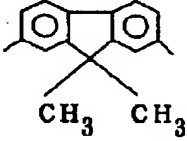
[0024]

[表9]

構造	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
71		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	1	T-271
72		H	H	4,4'	1	T-21
73		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	1	T-41
74		4-CH ₃	H	4,4'	1	T-171
75		H	H	4,4'	1	T-21
76		H	4-CH ₃	4,4'	1	T-41
77		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	1	T-131

【0025】



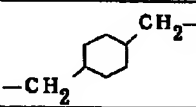

【表10】

構造	X	R ₁	R ₂	結合位置	k	T
78		H	H	4,4'	1	T-151
79		4-CH ₃	H	4,4'	1	T-191
80		H	H	4,4'	1	T-21
81		H	4-CH ₃	4,4'	1	T-41
82		3-CH ₃	4-CH ₃	4,4'	1	T-131
83		H	H	4,4'	1	T-151
84		4-CH ₃	H	4,4'	1	T-191

【0026】本発明に用いる電荷輸送性ポリエステルの具体例を表11および表12に示す。なお、表中、Zの欄において、「-」の場合は、一般式(II)の繰り返し構造単位が存在しない場合、記載されている場合は、-



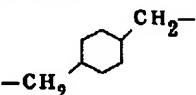

一般式(II)の繰り返し構造単位が存在する場合を意味する。

【表11】

化合物	モノマー		Y	Z	m	p
	構造	比率				
85	22	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	200
86	22	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	2	170
87	22	-		-	1	150
88	22	-		-	1	160
89	22	-		-	1	140
90	22	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	35
91	5	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	190
92	12	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	195
93	19	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	205
94	31	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	2	180
95	37	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	190
96	42	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	185
97	47	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	195
98	54	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	195
99	61	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	185
100	64	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	175
101	73	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	180
102	79	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	185
103	84	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	185

【表12】

【0027】

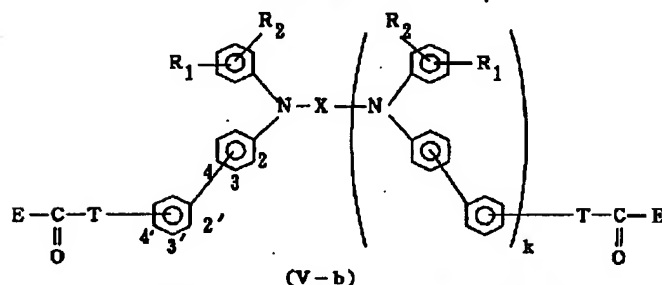
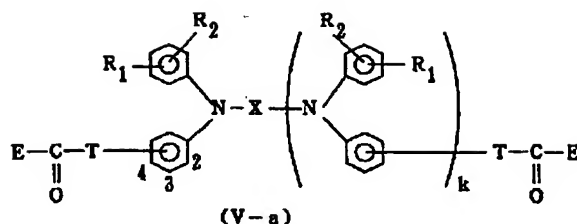
化合物	モノマー		Y	Z	m	p
	構造	比率				
104	5/19	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	170
105	5/22	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	185
106	12/22	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	185
107	5/31	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	200
108	5/22	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	2	195
109	5/22	1/1		-	1	180
110	5/22	1/1		-	1	150
111	5/22	1/1		-	1	130
112	5/22	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	35
113	5/22	1/2	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	185
114	5/22	2/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	185
115	47/61	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	190
116	47/73	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	185
117	47/79	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	190
118	5/22/47	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-	1	190

【0028】アルキレンカルボン酸エステル基を有する電荷輸送材料の合成については、特開平5-80550号公報にクロロメチル基を導入した後、Mgでグリニヤール試薬を形成し、二酸化炭素でカルボン酸に変換後、エステル化する方法が記載されている。しかしながら、この方法では、クロロメチル基の反応性が高いため、原料の初期の段階から導入することができない。したがって、トリアリールアミン、或いは、テトラアリールベンジジン等の骨格を形成後、例えば、原料の初期の段階で導入しておいたメチル基をクロロメチル化するか、或いは、原料段階では無置換のものを使用し、テトラアリールベンジジン骨格を形成した後、芳香環への置換反応によりホルミル基等の官能基を導入した後、還元してアルコールとし、さらに塩化チオニル等のハロゲン化試薬を用いてクロロメチル基へと導くか、或いはパラホルムアルデヒドと塩酸等により直接クロロメチル化する必要が

置換のものを使用し、ホルミル基等の官能基を導入した後、クロロメチル基へと導く方法や、直接クロロメチル化する方法では、クロロメチル基は窒素原子に対し、パラ位にしか導入できず、したがって、アルキレンカルボン酸エステル基も窒素原子に対しパラ位にしか導入できない。一方、アリールアミンまたはジアリールベンジジン等とハロゲン化カルボアルコキシアルキルベンゼンとを反応させてモノマーを得る方法は、置換基の位置を変更し、イオン化ポテンシャルをコントロールすることが容易であるという点で優れており、電荷輸送性ポリマーのイオン化ポテンシャルのコントロールを可能にするものである。本発明の電荷輸送性ポリエステルの製造に使用する電荷輸送性モノマーは、種々の置換基を任意の位置に容易に導入でき、化学的に安定であるため、取扱いが容易なものであり、前述の問題点が改善される。

【0029】本発明の新規電荷輸送性ポリエステルは下記構造式(V-a)および(V-b)で示される電荷輸送性モノマーの少なくとも1種を用い、例えば、第4版実験化学講座28巻等の記載された公知の方法で重合することにより合成できる。

【化11】



〔式中、式中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、または置換もしくは未置換のアリール基を表し、 X は置換または未置換の2価の芳香族基を表し、 T は脂肪族部分の炭素数2～10の枝分かれした2価の炭化水素基を表し、 k は0または1の整数を意味し、 E は水酸基、ハロゲン原子または $-O-R_{13}$ を表す。(ただし、 R_{13} はアルキル基、置換または未置換のアリール基を表す。)]

【0030】すなわち、 E が水酸基の場合には、 $HO-(Y-O)_m-H$ で示される2価アルコール類を電荷輸送性モノマーすべてに対してほぼ当量混合し、酸触媒を用いて重合する。酸触媒としては、硫酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等、通常のエステル化反応に用いるものが使用でき、電荷輸送性モノマー1重量部に対して、1/10000～1/10重量部、好ましくは1/1000～1/50重量部の範囲で用いられる。重合中に生成する水を除去するために、水と共沸可能な溶剤を用いることが好ましく、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、電荷輸送性モノマー1重量部に対して、1～100重量部、好ましくは2～50重量部の範囲で用いられる。反応温度は任意に設定できるが、重合中に生成する水を除去するために、溶剤の沸点で反応させることが好ましい。反応終了後、溶剤を用いなかった場合には、溶解可能な溶剤に溶解させる。溶剤を用いた場合には、反応溶液をそのまま、メタノール、エタノール等のアルコール類や、アセトン等のポリマーが溶解しにくい貧溶剤中に滴下し、電荷輸送性ポリマーを析出させ、電荷輸送性ポリマーを分離した後、水や有機溶剤で十分洗浄し、乾燥させる。さらに、必要であれば適当な有機溶剤に溶解させ、貧溶剤中に滴下し、電荷輸送性ポリマーを析出させる再沈殿処理を繰り返してもよい。再沈殿処理の際には、メカニカルスターラー等で、効率よく攪拌しながら行うことが好ましい。再沈殿処理の際に電荷輸送性ポリマーを溶解さ

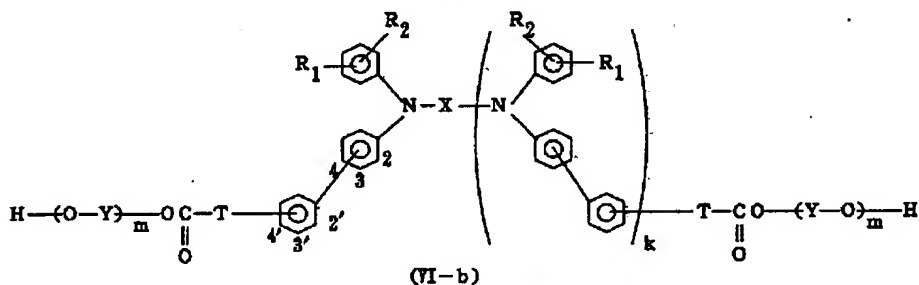
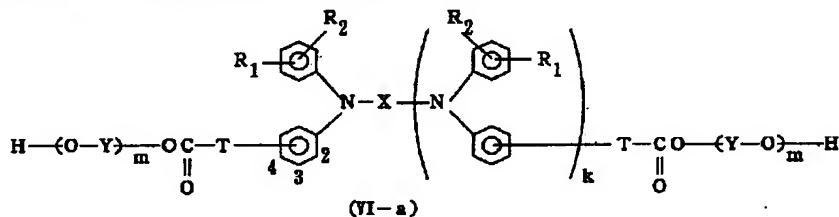
せる溶剤は、電荷輸送性ポリマー1重量部に対して、1～100重量部、好ましくは2～50重量部の範囲で用いられる。また、貧溶剤は電荷輸送性ポリマー1重量部に対して、1～1000重量部、好ましくは10～500重量部の範囲で用いられる。

【0031】 E がハロゲン原子の場合には、 $HO-(Y-O)_m-H$ で示される2価アルコール類をほぼ当量混合し、ピリジンやトリエチルアミン等の有機塩基性触媒を用いて重合する。有機塩基性触媒は、電荷輸送性モノマー1当量に対して、1～10当量、好ましくは2～5当量の範囲で用いられる。溶剤としては、塩化メチレン、テトラヒドロフラン (THF)、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、電荷輸送性モノマー1重量部に対して、1～100重量部、好ましくは2～50重量部の範囲で用いられる。反応温度は任意に設定できる。重合後、前述のように再沈殿処理し、精製する。また、ビスフェノール等の酸性度の高い2価アルコール類の場合には、界面重合法も用いることができる。すなわち、2価アルコール類を水に加え、当量の塩基を加えて溶解させた後、激しく攪拌しながら2価アルコール類と当量の電荷輸送性モノマー溶液を加えることによって重合できる。この際、水は2価アルコール類1重量部に対して、1～1000重量部、好ましくは2～500重量部の範囲で用いられる。電荷輸送性モノマーを溶解させる溶剤としては、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効である。反応温度は任意に設定でき、反応を促進するために、アンモニウム塩、スルホニウム塩等の相間移動触媒を用いることが効果的である。相間移動触媒は、電荷輸送性モノマー1重量部に対して、0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部の範囲で用いられる。

【0032】 E が $-O-R_{13}$ の場合には、 $HO-(Y-O)_m-H$ で表される2価アルコール類を電荷輸送性モノマー全てに対して過剰に加え、硫酸、リン酸等の無機

45

酸、チタンアルコキシド、カルシウムおよびコバルト等の酢酸塩或いは炭酸塩、亜鉛や鉛の酸化物を触媒に用いて加熱し、エステル交換により合成できる。2価アルコール類は電荷輸送性モノマー1当量に対して、2~100当量、好ましくは3~50当量の範囲で用いられる。触媒は電荷輸送性モノマー1重量部に対して、1/1000~1重量部、好ましくは1/1000~1/2重量部の範囲で用いられる。反応温度200~300℃で行い、基-O-R₁₃から基-O-(Y-O)_m-Hへのエステル交換終了後は、HO-(Y-O)_m-Hの脱離による重合を促進するため、減圧下で反応させることが好*



(式中、R₁、R₂、X、Y、T、kおよびmは、前記と同意義を有する。)

【0034】本発明における電荷輸送性ポリエステルの重合度pは、低すぎると成膜性に劣り、強固な膜が得られにくく、また、高すぎると溶剤への溶解度は低くなり、加工性が悪くなるため、5~5000の範囲で用いられ、好ましくは10~3000、より好ましくは15~1000に設定される。ポリマー末端は所望により変性することができる。電荷輸送性ポリエステルが共重合ポリエステルの場合、構成モノマーの比率は、所望の物性が得られるように任意の割合で設定できるが、それぞれの欠点を補うためには、それぞれを約等量の比率で混合することが好ましい。また、電荷輸送性共重合ポリエステルの形態としては、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー等何如なる形態でもかまわないが、製造上あるいは、特性上ランダムコポリマーが好ましい。

【0035】また、本発明における電荷輸送性ポリエステルは、これまでに提案されているビスアゾ顔料、フタロシアニン顔料、スクアリウム顔料、ペリレン顔料、ジプロモアントアントロン等の何如なる電荷発生材料とも組み合わせて用いることができるが、すでに本発明者等により特開平5-98181号公報に開示されているハロゲン化ガリウムフタロシアニン結晶、特開平5-140472号公報および特開平5-140473号公報

46

*ましい。また、HO-(Y-O)_m-Hと共沸可能な1-クロロナフタレン等の高沸点溶剤を用いて常圧下HO-(Y-O)_m-Hを共沸で除きながら反応させることもできる。

【0033】さらに、それぞれの場合に2価アルコール類を過剰に加えて反応し、生成した下記一般式(VI-a)または(VI-b)で示される化合物を電荷輸送性モノマーとした後、同様の方法で、2価カルボン酸あるいは2価カルボン酸ハロゲン化物等と反応させて電荷輸送性ポリエステルを得ることができる。

【化12】

に開示されているハロゲン化スズフタロシアニン結晶、特開平5-263007号公報および特開平5-279591号公報に開示されたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、特開平4-189873号公報および特開平5-43813号公報に開示されているチタニルフタロシアニン水和物結晶を用いることができ、それにより、特に高感度で、繰り返し安定性の優れた電子写真感光体が得られる。さらに本発明の新規電荷輸送性共重合ポリエステルは有機電界発光素子等への応用も可能である。

【0036】本発明に用いるクロロガリウムフタロシアニン結晶は、特開平5-98181号公報に開示されているように、公知の方法で製造されるクロロガリウムフタロシアニン結晶を、自動乳鉢、遊星ミル、振動ミル、CFミル、ロールミル、サンドミル、ニーダー等で機械的に乾式粉碎するか、乾式粉碎後、溶剤とともにボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて湿式粉碎処理を行うことによって製造することができる。上記の処理において使用される溶剤としては、芳香族類(トルエン、クロロベンゼン等)、アミド類(ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等)、脂肪族アルコール類(メタノール、エタノール、ブタノール等)、脂肪族多価アルコール類(エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等)、芳香族アルコール類(ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等)、エステ

ル類（酢酸エステル、酢酸ブチル等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、ジメチルスルホキシド、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、さらには数種の混合系、水とこれら有機溶剤の混合系等があげられる。使用される溶剤は、クロロガリウムフタロシアニンの重量に対して、1~200倍、好ましくは10~100倍の範囲で用いる。処理温度は、0℃~溶剤の沸点以下、好ましくは10~60℃の範囲で行う。また、粉碎の際に食塩、ばう硝等の磨砕助剤を用いることもできる。磨砕助剤は顔料の重量に対し0.5~20倍、好ましくは1~10倍の範囲で用いばよい。

【0037】ジクロロスズフタロシアニン結晶は、特開平5-140472号公報および特開平5-140473号公報に開示されているように、公知の方法で製造されたジクロロスズフタロシアニン結晶を、前記のクロロガリウムフタロシアニンと同様に粉碎し、溶剤処理することにより得ることができる。ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、特開平5-263007号公報および特開平5-279591号公報に開示されているように、公知の方法で製造されたクロロガリウムフタロシアニン結晶を、酸またはアルカリ性溶液中での加水分解またはアシッドベースティングを行って、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を合成し、直接溶剤処理を行うか、或いは、合成によって得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を、溶剤とともにボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて湿式粉碎処理を行うか、溶剤を用いずに乾式粉碎処理を行った後に溶剤処理することによって製造することができる。上記の処理において使用される溶剤としては、芳香族類（トルエン、クロロベンゼン等）、アミド類（ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等）、脂肪族アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、脂肪族多価アルコール類（エチレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等）、芳香族アルコール類（ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等）、エステル類（酢酸エステル、酢酸ブチル等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、ジメチルスルホキシド、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、さらには数種の混合系、水とこれら有機溶剤の混合系等があげられる。使用される溶剤は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの重量に対して、1~200倍、好ましくは10~100倍の範囲で用いる。処理温度は、0~150℃、好ましくは室温~100℃の範囲で行う。また、粉碎の際に食塩、ばう硝等の磨砕助剤を用いることもできる。磨砕助剤は顔料の重量に対し0.5~20倍、好ましくは1~10倍の範囲で用いる。

【0038】チタニルフタロシアニン結晶は、特開平4-189873号公報および特開平5-43813号公報に開示されているように、公知の方法で製造されたチ

タニルフタロシアニン結晶を、アシッドベースティングするか、或いは、ボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて無機塩とともにソルトミリングを行って、X線回折スペクトルにおいて $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.2^\circ$ にピークを持つ、比較的結晶性の低いチタニルフタロシアニン結晶とした後、直接溶剤処理を行うか、或いは、溶剤とともに、ボールミル、乳鉢、サンドミル、ニーダー等を用いて湿式粉碎処理を行うことによって製造することができる。アシッドベースティングに用いる酸としては、硫酸が好ましく、濃度70~100%、好ましくは95~100%のものが使用され、溶解温度は、-20~100℃、好ましくは0~60℃の範囲に設定される。濃硫酸の量は、チタニルフタロシアニン結晶の重量に対して、1~100倍、好ましくは3~50倍の範囲に設定される。析出させる溶剤としては、水、或いは、水と有機溶剤の混合溶剤が任意の量で用いられ、水とメタノール、エタノール等のアルコール系溶剤との混合溶剤、或いは、水とベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤との混合溶剤が特に好ましい。析出させる温度については特に制限はないが、発熱を防ぐために、氷等で冷却することが好ましい。また、チタニルフタロシアニン結晶と無機塩との比率は、重量比で1/0.1~1/20で、1/0.5~1/5の範囲が好ましい。上記の溶剤処理において使用される溶剤としては、芳香族類（トルエン、クロロベンゼン等）、脂肪族アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、ハロゲン系炭化水素類（ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエタン等）、さらには数種の混合系、水とこれらの有機溶剤との混合溶剤等があげられる。使用される溶剤は、チタニルフタロシアニンに対して、1~100倍、好ましくは5~50倍の範囲で用いる。処理温度は、室温~100℃、好ましくは50~100℃の範囲に設定する。磨砕助剤は顔料の重量に対し0.5~20倍、好ましくは1~10倍の範囲で用いばよい。

【0039】図1(a)ないし図1(b)は、本発明の電子写真感光体の断面図を示す構造図である。図1(a)においては導電性支持体3上に、電荷発生層1が設けられ、その上に電荷輸送層2が設けられている。図1(b)においては、さらに、導電性支持体3上に、下引き層4が設けられており、また、図1(c)においては、表面に保護層5が設けられている。さらに、図1(d)においては、下引き層4と保護層5の両者が設けられている。図1(e)および図1(f)は単層構成のもので、図1(f)は下引き層4を設けてある。本発明の新規電荷輸送性ポリマーは、図1(a)ないし図1(b)に示された、何如なる構成でも使用することができる。

【0040】導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、およびアルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス

49

銅、金、バナジウム、酸化錫、酸化インジウム、ITO等の薄膜を設けたプラスチックフィルム等、或いは導電性付与剤を塗布または含浸させた紙、およびプラスチックフィルム等があげられる。これらの導電性支持体は、ドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。さらに必要に応じて導電性支持体の表面は、画質に影響のない範囲で各種の処理を行うことができる。例えば、表面の酸化処理や薬品処理、および、着色処理等、または砂目立て等の乱反射処理を行うことができる。また、導電性支持体と電荷発生層の間にさらに下引き層を設けてもよい。この下引き層は、積層構造からなる感光層の帯電時において、導電性支持体から感光層への電荷の注入を阻止するとともに、感光層を導電性支持体に対して一体的に接着保持させる接着層としての作用、或いは場合によっては導電性支持体の光の反射光防止作用等を示す。

【0041】下引き層に用いる材料としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ジルコニウムキレート化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物、有機チタニル化合物、シランカップリング剤等があげられる。また、下引き層の厚みは、

30

0.01~10 μ m、好ましくは0.05~2 μ mが適当である。さらにこの下引き層を設けるときに用いる塗

50

布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法をあげることができる。

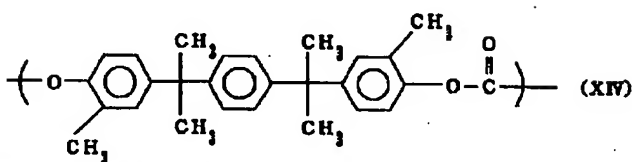
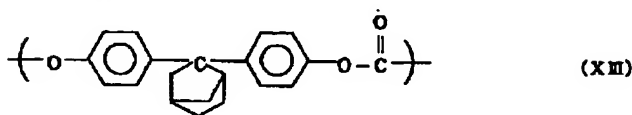
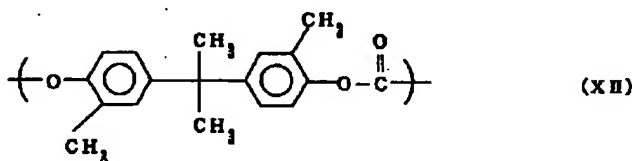
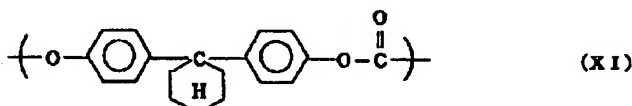
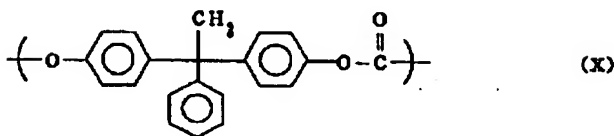
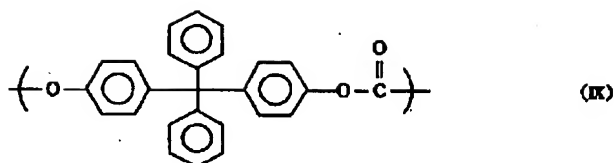
10

【0042】さらに電荷輸送層は、本発明の上記電荷輸送性ポリエステルを単独で用いてもよいが、公知の結着樹脂や他のヒドラゾン系電荷輸送材料、トリアリールアミン系電荷輸送材料、スチルベン系電荷輸送材料等と併用することもできる。結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の公知の樹脂を用いることができるがこれらに限定されるものではない。これらの結着樹脂のうち下記構造式(IX)~(XIV)で示される繰返し構造単位よりなるポリカーボネート樹脂、あるいは、それらを共重合させたポリカーボネート樹脂を用いた場合、相溶性がよく、均一な膜が得られ、特に良い特性を示す。配合比(重量比)は、電荷輸送性ポリマー：結着樹脂=10：0~8：10の範囲が好ましい。また、他の電荷輸送材料と混合する場合には、電荷輸送性ポリマー+結着樹脂：電荷輸送材料=10：0~10：8の範囲が好ましい。

20

【0043】

【化13】



【0044】電荷発生層は、電荷発生材料を所望により結着樹脂中に含有させて形成される。電荷輸送材料としては、ビスアゾ顔料、フタロシアニン顔料、スクアリリウム顔料、ペリレン顔料、ジプロモアントアントロン顔料など、公知のものならば何如なるものでも使用できるが、前記したハロゲン化ガリウムフタロシアニン結晶、ハロゲン化スズフタロシアニン結晶、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、チタニルフタロシアニン水和物結晶が好ましく用いられる。電荷発生層に用いる結着樹脂としては、広範な絶縁性樹脂から選択することができる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニリアントラセン、ポリビニルピレン、ポリシラン等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレート樹脂（ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等）、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等の絶縁性樹脂をあげることができるが、これらに限定されるものではない。これらの結着樹脂は、単独あるいは2種以上混合して用い

ることができる。

【0045】また、電荷発生材料と結着樹脂との配合比（重量比）は10:1~1:10の範囲が好ましい。またこれらを分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の方法を用いることができる。さらにこの分散の際、粒子を0.5 μm以下、好ましくは0.3 μm以下、さらに好ましくは0.15 μm以下の粒子サイズにすることが有効である。またこれらの分散に用いる溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロルベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。

【0046】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明する。

合成例1（電荷輸送性ポリエステル（90）の合成）

モノマー22のメチルエステルを10g、エチレングリコール20g、テトラブトキシチタン0.1gを500mlのフラスコに入れ、窒素気流下で3時間加熱還流

53

した。その後、0.5 mmHgに減圧したエチエングリコールを留去し、室温まで冷却した。塩化メチレン200 mlに溶解した後、フタル酸ジクロライド2.63 gを100 mlの塩化メチレンに溶かした溶液を滴下した。さらに、トリエチルアミン5.0 gを加え、30分加熱還流した。メタノール3 mlを加え、さらに30分加熱還流した後、不溶物を濾過し、エタノール1000 mlを攪拌している中に滴下して、ポリマーを析出させた。それを濾過し、得られたポリマーを再度THF 500 mlに溶解し、水1500 mlを攪拌している中に滴下してポリマーを析出させた。得られたポリマーを濾過し、エタノールで十分に洗浄した後、乾燥させ、9.0 gのポリマーを得た。分子量をGPCにて測定したところ、 $M_w = 3.35 \times 10^4$ (スチレン換算、 p は約35)であった。

【0047】合成例2 (電荷輸送性ポリエステル (91) の合成)

モノマー5のメチルエステルを10 g、エチエングリコール20 g、テトラブトキシチタン0.1 gを50 mlのフラスコに入れ、窒素気流下で2時間加熱還流した。その後、0.5 mmHgに減圧したエチエングリコールを留去しながら230℃に加熱し、5時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、塩化メチレン250 mlに溶解し、不溶物を濾過し、ろ液をエタノール1500 mlを攪拌している中に滴下して、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを濾過し、エタノールで十分に洗浄した後、乾燥させ、10.0 gのポリマーを得た。分子量をGPCにて測定したところ、 $M_w = 1.30 \times 10^5$ (スチレン換算、 p は約190)であった。

【0048】合成例3

1, 3-ジイミノイソインドリン30部、3塩化ガリウム9.1部をキノリン230部中に入れ、200℃において3時間反応させた後、生成物を濾別し、アセトン、メタノールで洗浄し、次いで、湿ケーキを乾燥した後、クロロガリウムフタロシアニン結晶28部を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶3部を、自動乳鉢 (Lab-Mill UT-21型、ヤマト科学社製) で3時間乾式粉碎し、0.5部を、ガラスビーズ (1 mmφ) 60部とともに室温下、ベンジルアルコール20部中で24時間ミリング処理した後、ガラスビーズを濾別し、メタノール10部で洗浄し、乾燥して、粉末X線回折スペクトルで $2\theta \pm 0.2^\circ = 7.4^\circ, 16.6^\circ, 25.5^\circ$ および 28.3° に強い回折ピークを持つクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。これをCG-1とする。

【0049】合成例4

フタロニトリル50 gおよび無水塩化第2スズ27 gを、1-クロルナフタレン350 ml中に加え、195℃において5時間反応させた後、生成物を濾別し、1-クロルナフタレン、アセトン、メタノール、次いで水で

54

洗浄した後、減圧乾燥して、ジクロロスズフタロシアニン結晶18.3 gを得た。得られたジクロロスズフタロシアニン結晶5 gを、食塩10 g、メノウボール (20 mmφ) 500 gと共にメノウ製ボットに入れ、遊星型ボールミル (P-5型、フリッチュ社製) にて400 rpmで10時間粉碎した後、十分に水洗し、乾燥した。その0.5 gを、テトラヒドロフラン (THF) 15 gおよびガラスビーズ (1 mmφ) 30 gと共に室温下24時間ミリング処理した後、ガラスビーズを濾別し、メタノールで洗浄し、乾燥して、粉末X線回折スペクトルで $2\theta \pm 0.2^\circ = 8.5^\circ, 11.2^\circ, 14.5^\circ$ および 27.2° に強い回折ピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶を得た。これをCG-2とする。

【0050】合成例5

合成例3で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶3部を、濃硫酸60部に0℃にて溶解した後、5℃の蒸留水450部に滴下し、結晶を再析出させた。蒸留水、希アンモニア水等で洗浄した後、乾燥し、2.5部のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。この結晶を自動乳鉢にて5.5時間粉碎した後、0.5部をジメチルホルムアミド15部、直径1 mmのガラスビーズ30部と共に24時間ミリング処理した後、結晶を分離し、メタノールで洗浄後乾燥し、粉末X線回折スペクトルで $2\theta \pm 0.2^\circ = 7.5^\circ, 9.9^\circ, 12.5^\circ, 16.3^\circ, 18.6^\circ, 25.1^\circ$ および 28.3° に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶を得た。これをCG-3とする。

【0051】合成例6

1, 3-ジイミノイソインドリン30部、チタニウムテトラブトキシド17部を1-クロルナフタレン200部中に入れ、窒素気流下190℃において5時間反応させた後、生成物を濾別し、アンモニア水、水、アセトンで洗浄し、チタニルフタロシアニン40部を得た。得られたチタニルフタロシアニン結晶5部と塩化ナトリウム10部を自動乳鉢 (Lab-Mill UT-21型、ヤマト科学社製) で3時間粉碎した。その後、蒸留水で十分に洗浄し、乾燥して4.8部のチタニルフタロシアニン結晶を得た。得られたチタニルフタロシアニン結晶は、 27.3° に明瞭なピークを示すものであった。得られたチタニルフタロシアニン結晶2部を、蒸留水20部、モノクロロベンゼン2部の混合溶剤中で、50℃において1時間攪拌した後、濾過し、メタノールで十分洗浄し、乾燥して、粉末X線回折スペクトルで $2\theta \pm 0.2^\circ = 27.3^\circ$ に強い回折ピークを有するチタニルフタロシアニン水和物結晶を得た。これをCG-4とする。

【0052】実施例1

アルミニウム基板上に、ジルコニウム化合物 (オルガチックスZC540、マツモト製薬社製) 10部およびシラン化合物 (A1110、日本ユニカー社製) 1部と1

55

ープロパノール40部およびブタノール20部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、150℃において10分間加熱乾燥し、膜厚0.5 μ mの下引き層を形成した。次に、CG-1の1部を、ポリビニルブチラル樹脂（エスレックBM-S、積水化学社製）1部および酢酸n-ブチル100部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して分散処理した後、得られた塗布液を上記下引き層上に浸漬コーティング法で塗布し、100℃において10分間加熱乾燥して電荷発生層を形成した。次に電荷輸送性ポリエステル（91）2部を、モノクロロベンゼン15部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成されたアルミニウム基板上に浸漬コーティング法で塗布し、120℃において1時間加熱乾燥して、膜厚15 μ mの電荷輸送層を形成した。

【0053】上記のようにして得られた電子写真感光体の電子写真特性を、静電複写紙試験装置（エレクトロスタティックアナライザーEPA-8100、川口電気社製）を用いて、常温常湿（20℃、40%RH）の環境下、-6KVのコロナ放電を行い、帯電させた後、タングステンランプの光を、モノクロメーターを用いて800nmの単色光にし、感光体表面上で1 μ W/cm²になるように調整し、照射した。そしてその表面電位V₀（ボルト）、半減露光量E_{1/2}（erg/cm²）を測定し、その後10ルクスの白色光を1秒間照射し、残留電位V_{RP}（ボルト）を測定した。さらに、上記の帯

56

電、露光を1000回繰り返した後のV₀、E_{1/2}、V_{RP}を測定し、またその変動量を ΔV_0 、 $\Delta E_{1/2}$ 、 ΔV_{RP} で表し、その結果を表13に示す。また、アルミパイプ上に同様にして感光層を形成した感光ドラムを用いて、レーザービームプリンター（富士ゼロックス社製）を用い、1000枚コピー後の画質を評価した。その結果を表13に示す。

【0054】実施例2～11

電荷発生材料と電荷輸送材料の組み合わせを、表13のようにして実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表13に示す。

【0055】実施例12

実施例1における電荷輸送性ポリエステル（91）2部の代わりに、電荷輸送性ポリエステル（91）1.2部、(XI)で示される繰り返し構造単位よりなる結着樹脂0.8部を用いた以外は、実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表13に示す。

【0056】比較例1

実施例1における電荷輸送性ポリエステル（91）2部の代わりに、ポリビニルカルバゾール（PVK）2部を用い、CG-1の代わりにCG-2を用いた以外は、実施例1と同様に電子写真感光体を作製し、評価した。結果を表13に示す。

【0057】

【表13】

	電荷輸送材料	電荷発生材料	初期特性 (1回)			維持特性 (1000回)			安定性		耐久性		1000サイクル後の画像
			V0 (V)	E1/2 (erg/cm ²)	VRP (V)	V0 (V)	E1/2 (erg/cm ²)	VRP (V)	ΔE1/2 (erg/cm ²)	ΔV0 (V)	ΔVRP (V)		
実施例1	91	CG-1	-815	2.5	-20	-801	3.1	-35	0.6	14	15	若干の微流れ	
実施例2	85	CG-1	-817	2.5	-27	-802	3.1	-44	0.6	15	17	若干のかぶり	
実施例3	90	CG-1	-803	2.6	-23	-783	3.2	-39	0.6	20	16	良好	
実施例4	108	CG-1	-814	2.5	-24	-800	3.1	-38	0.6	14	14	良好	
実施例5	85	CG-2	-813	3.0	-29	-799	3.5	-44	0.5	14	14	良好	
実施例6	93	CG-2	-815	3.0	-28	-800	3.5	-44	0.5	15	16	良好	
実施例7	118	CG-2	-810	2.2	-24	-795	3.5	-39	0.5	15	15	良好	
実施例8	94	CG-3	-820	2.2	-39	-803	2.5	-50	0.3	17	11	若干のかぶり	
実施例9	95	CG-3	-819	2.2	-29	-805	2.5	-45	0.3	14	16	良好	
実施例10	96	CG-3	-811	2.2	-23	-795	2.5	-38	0.3	16	15	良好	
実施例11	85	CG-4	-810	1.2	-18	-799	1.4	-33	0.2	12	16	良好	
実施例12	91+(X)	CG-1	-820	2.6	-24	-803	3.2	-39	0.6	17	15	若干のかぶり	
比較例1	PVK	CG-2	-834	3.4	-46	-801	4.2	-76	0.8	33	30	一面に画像欠陥	

【0058】

【発明の効果】本発明における上記の電荷輸送性ポリエステルは、溶解性、成膜性に優れ、イオン化ポテンシャルを自由にコントロールすることが可能であり、これを用いた本発明の有機電子デバイスは、電荷輸送性、機械的磨耗に優れ、特に、有機電子デバイスが電子写真感光体の場合には、上記実施例の結果からも明らかなよう

に、高い光感度と優れた繰り返し安定性を有する。

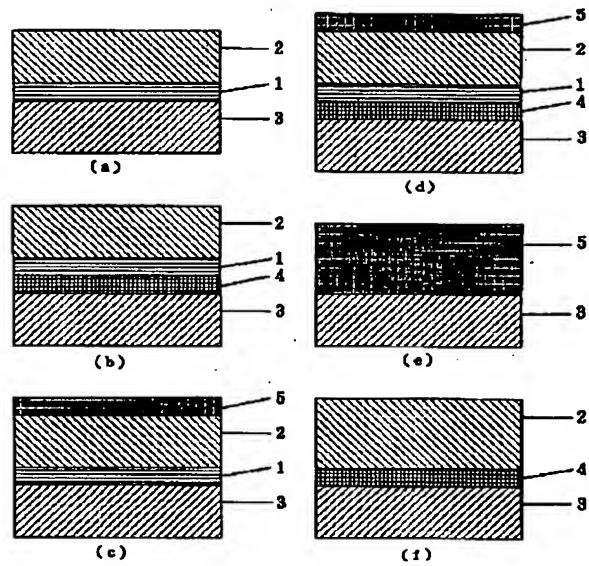
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電子写真感光体の実施例の模式的断面図である。

【符号の説明】

1…電荷発生層、2…電荷輸送層、3…導電性支持体、4…下引き層、5…保護層。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/07	1 0 5			
H 0 1 L 51/00				
31/08				
51/10				
			H 0 1 L 31/08	T

